

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178327

(P2000-178327A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 F 299/08

C 0 8 F 299/08

4 J 0 2 7

230/08

230/08

4 J 1 0 0

290/06

290/06

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-361609

(22) 出願日

平成10年12月18日 (1998. 12. 18)

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 萬造寺 隆子

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 大川 直

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニルポリマーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素原子結合水素原子を有するシロキサン単位含有基と、両末端が別々のビニルポリマーに結合しているシロキサン単位含有基とを含有し、ポリシロキサン鎖長とケイ素原子結合水素原子の含有率を独立して制

一般式 (A) : $-(\text{COO})_a-\text{A}-\text{SiR}_x[(\text{OSiR}_2)_p\text{OSiR}_2\text{X}]_{z-n}$ 一般式 (B) : $-(\text{COO})_a-\text{A}-\text{SiR}_2\text{O}-(\text{R}_2\text{SiO})_n-\text{SiR}_2-\text{A}-(\text{OOC})_a-$

〔式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、aは0または1であり、nは10以上の整数であり、pは0~30の整数であり、mは0

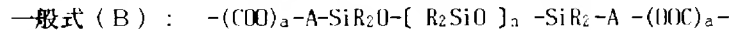
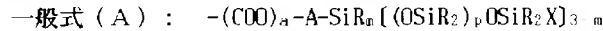
御できる新規なビニルポリマーを提供する。

【解決手段】 下記一般式 (A) および (B) で示されるシロキサン単位含有基を含有することを特徴とするビニルポリマーおよびその製造方法。

~2の整数であり、Xは水素原子または式： $-\text{A}-(\text{SiR}_2\text{O})_m-\text{SiR}_x[(\text{OSiR}_2)_p\text{OSiR}_2\text{H}]_{z-n}$ (式中、A, R, a, pおよびmは前記と同じである。) で示される一価有機基である。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(A)および(B)で示され*



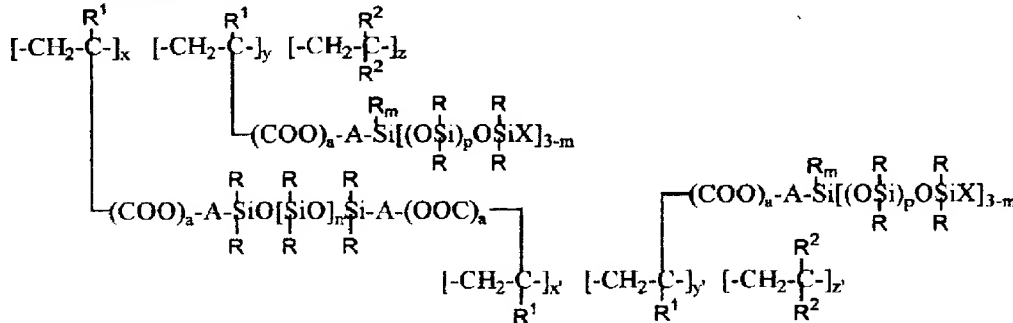
〔式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、aは0または1であり、nは10以上の整数であり、pは0～30の整数であり、mは0～2の整数であり、Xは水素原子または式: $-\text{A}-(\text{SiR}_2\text{O})_m$ ※

*るシロキサン単位含有基を含有することを特徴とするビニルポリマー。

※ $-\text{A}-(\text{SiR}_2\text{O})_m-(\text{OSiR}_2)_p\text{OSiR}_2\text{H}]_{3-m}$ (式中、A, R, a, pおよびmは前記と同じである。)で示される一価有機基である。〕

【請求項2】 一般式:

【化1】

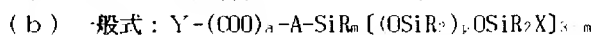


〔式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、R¹は水素原子または脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、R²は水素原子、ハロゲン原子またはアルケニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、アクリルアミド基およびメタクリルアミド基を除く一価有機基である。aは0または1であり、nは10以上の整数であり、pは0～30の整数であり、mは0～2の整数であり、Xは水素原子または式: $-\text{A}-(\text{SiR}_2\text{O})_m-\text{SiR}_n[(\text{OSiR}_2)_p(\text{OSiR}_2\text{H})]_{3-m}$ (式中、A, R, a, pおよびmは前記と同じである。)で示される一価有機基であり、x, y, z, x', y'およびz'はx>0, y>0, z≥0, x'>0, y'>0, z'≥0の数である。〕で示される請求項1記載のビニルポリマー。

【請求項3】 数平均分子量が1,000～500,000の範囲である請求項1または請求項2記載のビニルポリマー。

【請求項4】 (a) 一般式: $\text{Y}-(\text{COO})_a-\text{A}-\text{SiR}_2\text{O}-(\text{R}_2\text{SiO})_n-\text{SiR}_2-\text{A}-(\text{OOC})_a-\text{Y}$

(式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、Yはビニル重合可能な基である。aは0または1であり、nは10以上の整数である。)で示されるビニル重合性シリコンと、



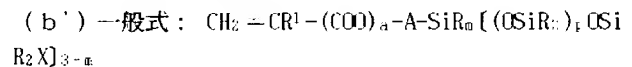
〔式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、Yはビニル重合可能な基である。aは0または1であり、pは0～30の整数であり、mは0～2の整数であり、Xは水素原子または式: $-\text{A}-(\text{SiR}_2\text{O})_m-\text{SiR}_n[(\text{OSiR}_2)_p\text{OSiR}_2\text{H}]_{3-m}$ (式中、A, R, a, p

★およびmは前記と同じである。)で示される一価有機基である。〕で示されるケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンと、必要に応じて、(c) 上記

(a) 成分および(b) 成分以外の重合性ビニルモノマーを、ゲル化が起こらない条件で共重合することを特徴とする、請求項1記載のビニルポリマーの製造方法。

【請求項5】 (a') 一般式: $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{COO})_a-\text{A}-\text{SiR}_2\text{O}-(\text{R}_2\text{SiO})_n-\text{SiR}_2-\text{A}-(\text{OOC})_a-\text{CR}^2=\text{CH}_2$

(式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、R¹は水素原子または脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、aは0または1であり、nは10以上の整数である。)で示されるビニル重合性シリコンと、



〔式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、R¹は水素原子または脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、aは0または1であり、pは0～30の整数であり、mは0～2の整数であり、Xは水素原子または



(式中、A, R, a, pおよびmは前記と同じである。)で示される一価有機基である。〕で示されるケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンと、必要に応じて、(c') 一般式: $\text{CH}_2=\text{CR}^2$ (式中、R²は水素原子、ハロゲン原子またはアルケニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、アクリルアミド基およびメタクリルアミド基を除く一価有機基である。)で表される重

合性ビニルモノマーを、ゲル化が起こらない条件で共重合することを特徴とする、請求項2記載のビニルポリマーの製造方法。

【請求項6】 (a)成分、(b)成分および(c)成分、または、(a')成分、(b')成分および(c')成分を、連鎖移動剤を使用してラジカル共重合することを特徴とする請求項4または請求項5記載のビニルポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なビニルポリマーおよびその製造方法に関し、詳しくは、ケイ素原子結合水素原子を有するシロキサン単位含有基と、両末端が主鎖のビニルポリマーに結合しているシロキサン単位含有基とを含有する新規なビニルポリマーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】分子内にケイ素原子結合水素原子含有シロキサン鎖を有するビニルポリマーは知られており、例えば、従来公知のケイ素原子結合水素原子およびケイ素原子に結合した3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基を有するハイドロジェンポリシロキサンマクロモノマー(特開平4-169589号公報参照)とエチレン性不飽和モノマーとの共重合体が提案されている(特開平7-111411号公報参照)。しかし、ここで使用されるハイドロジェンポリシロキサンマクロモノマーはいずれもシロキサン鎖長が短いため、得られた共重合体をアルケニル基含有有機樹脂とヒドロシリル化反応させても、硬化物の表面にポリシロキサン鎖に由来する剥離性、離型性、撥水性、低表面張力、低摩擦などの諸特

*性を十分に発現させることができないという欠点があった。一方、末端にケイ素原子結合水素原子を有する重合度の大きいポリシロキサンが結合してなるビニルポリマーも提案されている(特願平9-344293号明細書参照)。しかし、このビニルポリマー中のケイ素原子結合水素原子の含有率はシロキサン鎖の重合度とポリシロキサンの含有率に依存しており、特にシロキサン鎖の重合度が大きい場合には相対的にケイ素原子結合水素原子の含有率が低下してしまい、その含有率を高くすることができないという欠点があった。このため、このビニルポリマーをアルケニル基含有有機樹脂とのヒドロシリル化反応に使用すると硬化が不十分になることがあった。このようなことから、ポリシロキサン鎖長およびケイ素原子結合水素原子の含有率を独立して制御することができるビニルポリマー、即ち、良好な硬化性とポリシロキサン鎖に由来する諸特性を同時に発揮することのできる新規なビニルポリマーが求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、ケイ素原子結合水素原子を有するシロキサン単位含有基と、両末端がビニルポリマーに結合しているシロキサン単位含有基とを含有する新規なビニルポリマーおよびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(A)および(B)で示されるシロキサン単位含有基を含有することを特徴とするビニルポリマーおよびその製造方法に関する。

一般式(A): $-(COO)_a-A-SiR_n[(OSiR_2)_pOSiR_2X]_{3-m}$

一般式(B): $-(COO)_a-A-SiR_2O-[R_2SiO]_n-SiR_2-A-(OOC)_a-$

[式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、aは0または1であり、nは10以上の整数であり、pは0~30の整数であり、mは0~2の整数であり、Xは水素原子または式: $-A-(SiR_2O)_p-SiR_n[(OSiR_2)_pOSiR_2H]_{3-m}$ (式中、A、R、a、pおよびmは前記と同じである。)で示される一価有機基である。]

【0005】

一般式(A): $-(COO)_a-A-SiR_n[(OSiR_2)_pOSiR_2X]_{3-m}$

一般式(B): $-(COO)_a-A-SiR_2O-[R_2SiO]_n-SiR_2-A-(OOC)_a-$

上式中、Aは二価炭化水素基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、二価炭化水素基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基が例示され、アルキレンオキシアルキレン基としては、エチレンオキシプロピレン基が例示される。Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキ

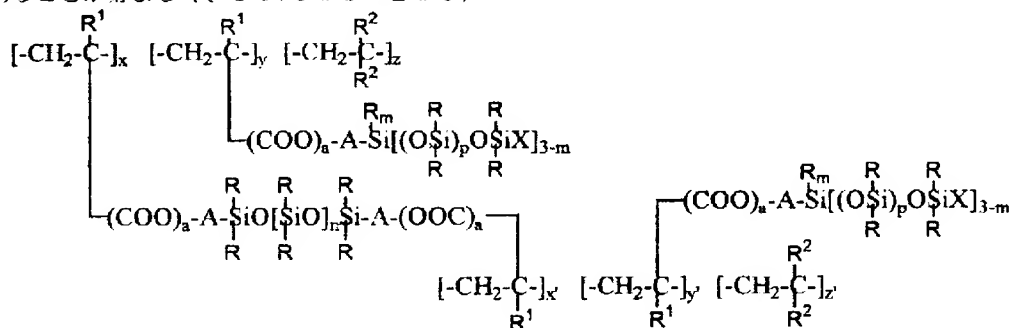
※【発明の実施の形態】これを詳しく説明すると、本発明のビニルポリマーは、下記一般式(A)および(B)で示される2種類のシロキサン単位含有基を含有するビニルポリマーである。一般式(A)で示されるシロキサン単位含有基は、通常、ビニルポリマーの側鎖にグラフト結合しており、一般式(B)で示されるシロキサン単位含有基は、その両末端が別々のビニルポリマーの側鎖に結合している。

※

★ル基;フェニル基、トリル基、キシリル基のようなアリール基;ベンジル基、フェネチル基のようなアラルキル基が例示される。aは0または1である。nは10以上の整数であるが、10~500の範囲であることが好ましく、20~200の範囲であることが特に好ましい。これは、nが10未満であると、本発明のビニルポリマーの製造時にゲル化が起こりやすくなるためである。p

5

は0～30の整数であるが、製造し易さおよび経済性から0または3であることが好ましい。mは0～2の整数である。Xは水素原子または式： $-\text{A}-(\text{SiR}_2\text{O})_a-\text{SiR}_b[(\text{OSiR}_2)_p\text{OSiR}_2\text{H}]_{3-m}$ （式中、A、R、a、pおよびmは前記と同じである。）で示される一価有機基である。このビニルポリマーの数平均分子量は、通常、1,000～500,000の範囲であるが、1,000～300,000の範囲であることが好ましく、10,000～200,000の範囲であることが好ましい。



上式中、A, R, X, n, a, pおよびmは前記と同じである。R¹は水素原子または脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、一価炭化水素基としてはRと同様の基が挙げられる。R²は水素原子、ハロゲン原子またはアルケニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、※

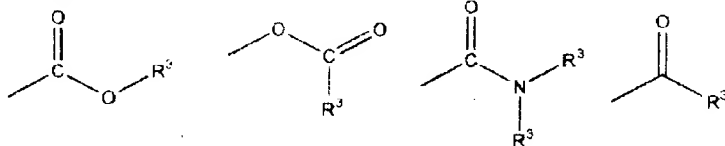
* 0.00の範囲であることがより好ましい。また、ケイ素原子結合水素原子の含有率は、0.005～10重量%の範囲であることが好ましく、0.05～1.0重量%の範囲であることがより好ましい。

【0006】このような本発明のビニルポリマーとしては、下記一般式で表されるポリマーが例示される。

【化2】

※アクリルアミド基およびメタクリルアミド基を除く一価有機基である。この一価有機基としては、例えば、アリール基、シクロアルキル基等の一価炭化水素基、シアノ基および式：

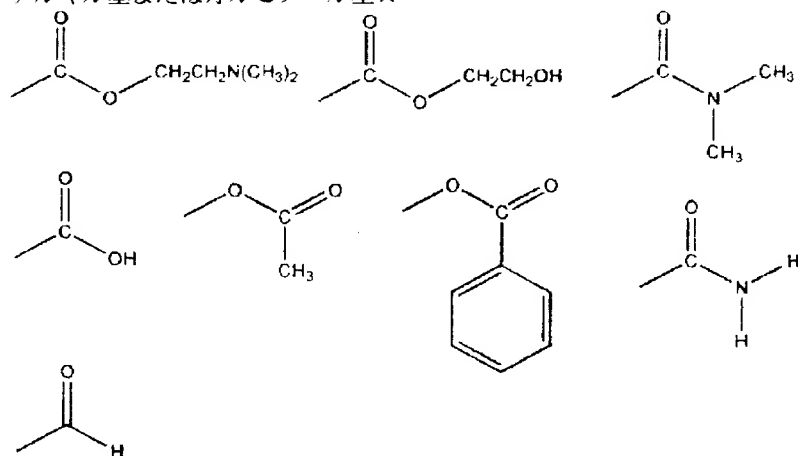
【化3】



で表される基が挙げられる。上式中、 R^3 は水素原子またはアルケニル基、アクリロキシ基およびメタクリロキシ基を除く一価有機基であり、この一価有機基としては一価炭化水素基、アミノアルキル基またはカルビノール基★

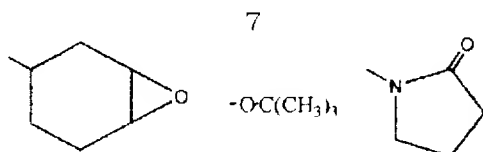
30★が例示される。具体的には、下記式で表される基が例示される。

【化4】



これ以外にも、 R^3 として下記式で表される基が例示される。

【化5】

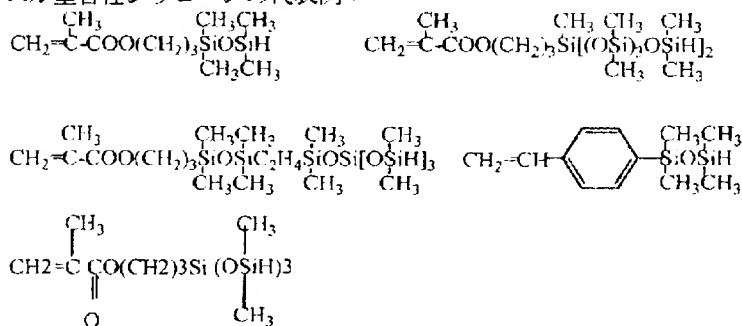


x, y, z, x, y および z は、 $x > 0, y > 0, z \geq 0, x > 0, y > 0, z \geq 0$ の数である。

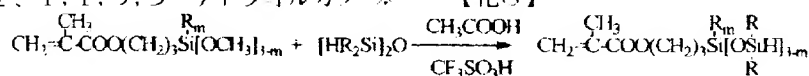
【0007】このような本発明のビニルポリマーは、例えば、(a)一般式： $Y-(COO)_a-A-SiR_2O-[R_2SiO]_n-SiR_2-A-(OOC)_a-Y$ (式中、Yはビニル重合可能な基であり、ビニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、メタクリロキシエチルオキシ基が例示される。A、R、a および n は前記と同じである。ここで、重合度 n は、他成分との共重合反応性を考え合せると 10～500 の範囲であることが好ましく、20～200 の範囲であることが特に好ましい。) で表されるビニル重合性シリコンと、(b)一般式： $Y-(COO)_a-A-SiR_2[(OSiR_2)_mOSiR_2X]_{p-x}$ (式中、A、R、X、Y、a、m および p は前記と同じである。ここで、少量の添加でケイ素原子結合水素原子の含有率を増やすために p はなるべく小さい方が好ましく、合成の容易さも考え合わせると 0 または 3 であることが好ましい。) で表されるケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シリコンと、必要に応じて、

(c) 上記 (a) 成分および (b) 成分以外の重合性ビニルモノマーとをゲル化が起こらない条件で共重合することにより製造することができる。

【0008】上記 (a) 成分は上記一般式で表される、両末端に重合性ビニル基を有するオルガノポリシロキサンであり、本発明のビニルポリマーの硬化物にポリシロキサン鎖由来の性質を付与するための主成分である。このような (a) 成分のビニル重合性シリコンの代表例*



このようなビニル重合性シリコンは、例えば、メタクリロキシプロピル基含有アルコキシシラン中のケイ素原子結合アルコキシ基を、1,1,3,3-テトラオルガノ



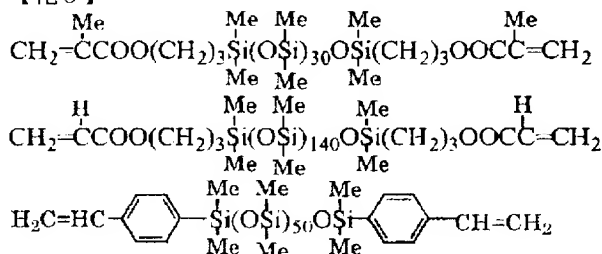
また、メタクリロキシプロピル基含有シラノールを、片末端がケイ素原子結合水素原子で封鎖され、他末端がケイ素原子結合ハロゲン原子で封鎖されているポリシロキ

*としては、

一般式： $CH_2=CR^1-(COO)_a-A-SiR_2O-[R_2SiO]_n-SiR_2-A-(OOC)_a-CR^2=CH_2$

(式中、A、R、R¹、a および n は前記と同じである。) で表される化合物が挙げられ、具体的には、下記式で表されるシロキサンが例示される。

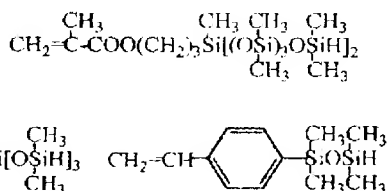
【化6】



このような両末端ビニル重合性シリコンは、例えば、環状シロキサンと両末端にビニル重合反応性基を有するジシロキサンとを平衡開環重合させることにより製造できる。

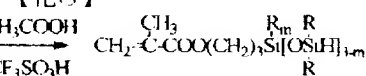
【0009】(b) 成分は上記一般式で表される、片末端にビニル重合性基を有し、他方の末端にケイ素原子結合水素原子を有するポリシロキサンである。この (b) 成分は、本発明のビニルポリマー中のケイ素原子結合水素原子の含有率をコントロールする成分である。このような (b) 成分のビニル重合性シリコンの代表例としては、一般式： $CH_2=CR^1-(COO)_a-A-SiR_2[(OSiR_2)_mOSiR_2X]_{p-x}$ (式中、A、R、R¹、X、a、p および m は前記と同じである。) で表される化合物が挙げられ、具体的には、下記式で表されるシロキサンが例示される。

【化7】



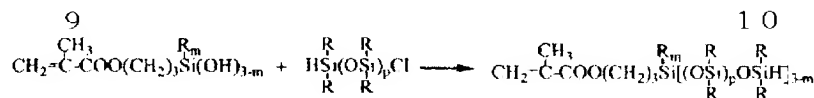
※ジシロキサン中のジオルガノシロキシ基で置換する方法によって製造することが出来る。

【化8】



★サンと縮合反応させる方法によっても製造することが出来る。

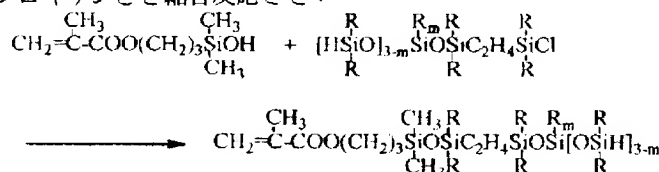
【化9】



この他にも、メタクリロキシプロピルジメチルシラノールと、ケイ素原子結合水素原子およびケイ素原子結合ハロゲン原子を含有するポリシロキサンとを縮合反応させ*

＊る方法によっても製造することが出来る。

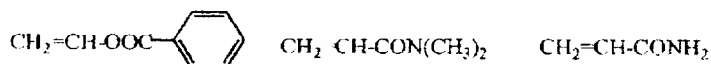
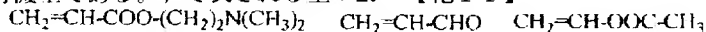
【化10】



【0010】(c)成分は上記した(a)成分および(b)成分以外の重合性ビニルモノマーであり、(a)成分や(b)成分と共重合し得る成分である。この(c)成分はビニル重合可能なものであればよく、代表例としては、一般式： $\text{CH}_2=\text{CR}^2$ （式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子またはアルケニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、アクリルアミド基およびメタクリルアミド基を除く一価有機基である。）で表される重※20

※重合性ビニルモノマーが挙げられる。このような(c)成分のビニルモノマーとして具体的には、アクリル酸またはメタクリル酸の各種エステル、エチレンまたはその誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、ポリアルキレングリコールモノメタクリレートその他、下記式で示される化合物が挙げられる。

【化11】



尚、本成分としてこれらを2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0011】本発明のビニルポリマーは、通常、前記(a)成分、(b)成分および必要に応じて(c)成分を、ゲル化の起こらない条件でラジカル共重合することにより合成される。使用されるラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の過酸化物が例示される。重合方法としては、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法が挙げられるが、前記(a)成分、(b)成分および(c)成分を均一に溶解し、均一系で重合させることのできる溶液重合法が好ましい。使用される溶媒は(c)成分の種類および含有量により異なるが、一般に、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル類が例示される。また、これらの溶媒を2種類以上組み合わせて使用してもよい。共重合終了後は、溶媒等の低沸点物を加熱減圧留去などの方法で除去すればよい。また、ラジカル重合以外にもアニオン重合、グループトランスファー重合等の従来公知の重合方法を使用することができる。(a)成分～(c)成分の共重合比率は、(a)成分のシロキサン鎖の重合度や(b)成分および(c)★50

★成分の種類などによって異なるが、(a)成分：(b)成分：(c)成分が(0.1～50重量%)：(1～50重量%)：(0～98.9重量%)の範囲であることが好ましく、(0.5～30重量%)：(5～30重量%)：(40～94.5重量%)の範囲であることがより好ましい。ゲル化を防ぐには、(a)成分の重合度を大きくするか、共重合に用いる(a)成分の量を少なくするか、もしくは、連鎖移動剤を使用してラジカル重合を行うことが望ましい。これは、ビニル重合性基を両末端に有する(a)成分は、シロキサン鎖の重合度が小さい場合や共重合時の割合が多い場合にゲル化する可能性があるためである。従って、ゲル化が起こらない条件とは、反応条件によって共重合反応性が変化するために一概には言えないが、例えば、(a)成分のビニル重合性シリコーンの重合度nが30である場合には全成分中の(a)成分の含有率は10重量%以下であることが好ましく、nが70である場合には全成分中の(a)成分の含有率は20重量%以下であることが好ましい。また連鎖移動剤は、反応生成物の分子量分布のばらつきを抑制し、連鎖移動剤を用いない場合よりも分子量を小さくすることができるので、反応生成物がゲル化するのを防ぐために用いられる。連鎖移動剤としては、ベンゼン、トルエン、ジフェニルメタン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等のベンゼン誘導体；クロロホルム、四塩化炭素等の塩素化炭化水素物；アセトン、メチルエチルケ

トン等のケトン化合物；*n*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール類；その他にも酢酸、ジオキサン、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、トリエチルアミン、*n*-ブチルメルカプタンが挙げられる。これらの中でも*n*-ブチルメルカプタン等のメルカプタン類は連鎖移動係数が最も大きくその効率が低いとされる。しかし、本発明のビニルポリマーをヒドロシリル化反応させる場合に、このメルカプタン類は、ヒドロシリル硬化に用いる触媒を被毒させるため好ましくない。従ってラジカル共重合時に用いる連鎖移動剤は、入手が容易であり、かつ、ヒドロシリル化硬化反応の触媒を被毒させないものであることが必要であり、具体的には、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを用いるのが好ましい。これ以外にも、ゲル化を起こす可能性のある組成において、ラジカル重合開始剤の量を多くするなどして反応生成物の分子量を小さくすることにより、ゲル化せずに共重合させることができる。

【0012】以上のような本発明のビニルポリマーは、側鎖に、ケイ素原子結合水素原子を有するシロキサン単位含有基と、両末端が別々のビニルポリマーに結合しているシロキサン単位含有基とを含有する新規なポリマーであり、ポリシロキサン鎖長とケイ素原子結合水素原子の含有率を独立して制御できるという特徴を有する。従って本発明のビニルポリマーはケイ素原子結合水素原子の含有率を高くすることができ、その結果、ヒドロシリル化架橋により良好に硬化し得るという利点を有する。また、硬化性を低下させることなくポリシロキサンの含有率を高くできるので、得られた硬化物にシリコン鎖に由来する剥離性、離型性や低摩擦性などの特性を任意に付与することができ、かつ、これらの諸特性の経時変化が極めて少ないという利点を有する。このため、本発明のビニルポリマーは、紙、フィルム、金属箔等のシート状基材のコーティング剤として有用である。

【0013】

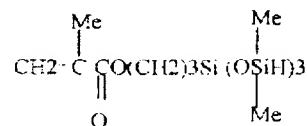
【実施例】以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。実施例中、Meはメチル基を示している。なお、得られたビニルポリマーの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の測定値を示した。また、得られたビニルポリマー中のケイ素原子結合水素原子の含有率はヨードメトリーにより定量した。

【0014】

【参考例1】攪拌機、温度計、滴下漏斗を備えた1Lのフラスコに、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン282.0g（2.1mol）、イソプロピルアルコール80ml、水80mlおよび濃塩酸40mlを投入し、次いでこれに、室温下、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン173.8g（0.7mol）を1時間かけて滴下した。この反応溶液を1時間攪拌した後、下層を分離した。上層の有機層を3回水洗した後、

飽和重曹水で1回洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いでこれをろ過し、ろ液を減圧濃縮して反応生成物261.3gを得た。得られた反応生成物を核磁気共鳴分析（以下、NMRと略す。）により分析したところ、下記式で示されるケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンであることが判明した。このビニル重合性シロキサンのガスクロマトグラフィー（以下、GLCと略す。）による純度は96.7%であった。

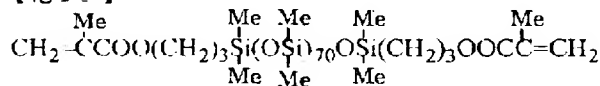
【化12】



【0015】

【参考例2】攪拌機、温度計を備えた5Lのフラスコに、1,3-ジメタクリロキシプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン112g（0.29mol）、環状シロキサン1488g（20.1mol）、トリフルオロメタンスルホン酸1.6gおよび水0.8gを投入して、これらを80～85℃で4時間加熱攪拌した後、粘度測定（25℃）を行って系が平衡に達したことを確認した。次いで、この反応溶液をアンモニアガスで中和して、減圧濃縮した。その後、ろ過助剤を50g投入してからろ過を行って、反応生成物1488gを得た。得られた反応生成物は、NMR分析の結果、下記式で示されるビニル重合性シリコンであることが判明した。

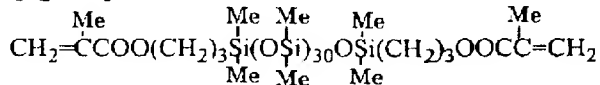
【化13】



【0016】

【参考例3】攪拌機、温度計を備えた5Lのフラスコに、1,3-ジメタクリロキシプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン224.3g（0.581mol）、環状シロキサン1375.5g（18.6mol）、トリフルオロメタンスルホン酸0.8gおよび水0.4gを投入して、これらを80～85℃で4時間加熱攪拌した後、粘度測定（25℃）を行って系が平衡に達したことを確認した。次いで、この反応溶液をアンモニアガスで中和して減圧濃縮した。その後、ろ過助剤を50g投入してからろ過を行って、反応生成物1433gを得た。得られた反応生成物は、NMR分析の結果、下記式で示されるビニル重合性シリコンであることが判明した。

【化14】



【0017】

【実施例1】攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管

10

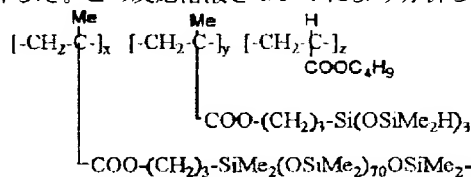
20

30

40

50

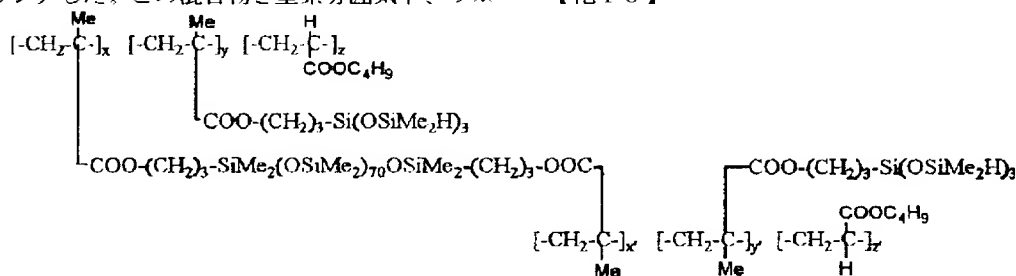
を備えた100mlのフラスコにトルエン15gを仕込み、次いで窒素ガスを30分間バブリングして溶存酸素を取り除いた。これに、アクリル酸n-ブチル7.8g(60.9mmol)、参考例1で得られたケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサン2g(5.3mmol)、参考例2で得られたビニル重合性シリコン0.2g(0.036mmol)およびアゾビスイソブチロニトリル0.1gを投入して、窒素ガスを30分間バブリングした。この混合物を窒素雰囲気下、90℃で3時間加熱攪拌した後、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.1gを投入して、窒素雰囲気下、90℃で3時間加熱攪拌した。この反応溶液をGPCにより分析し*



[式中、(x+x):(y+y):(z+z)=0.054:8.100:91.846である。]

【0018】

【実施例2】攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた100mlのフラスコにトルエン15gを仕込み、次いで窒素ガスを30分間バブリングして溶存酸素を取り除いた。これに、アクリル酸n-ブチル7.9g(61.6mmol)、参考例1で得られたケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサン2g(5.3mmol)、参考例2で得られたビニル重合性シリコン0.1g(0.018mmol)およびアゾビスイソブチロニトリル0.5gを投入し、さらに窒素ガスを30分間バブリングした。この混合物を窒素雰囲気下、90℃で6時間加熱攪拌して、得られた反応溶液をGPCにより分析したところ、原料であるアクリル酸n-ブチル、ケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンおよびビニル重合性シリコンのピークがほぼ消失していることが確認された。このため、得られた反応溶液から低沸点物を加熱減圧することにより除去して、半固体状のポリマー9.8gを得た。このようにして得られたポリマーをNMR分析したところ、下記平均分子式で表されるビニルポリマーであることが判明した。このビニルポリマーの数平均分子量は16,522であり、ケイ素原子結合水素原子の含有率は0.189重量%(計算値:0.159重量%)であった。



[式中、(x+x):(y+y):(z+z)=0.027:7.931:92.042である。]

【0019】

【実施例3】攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた100mlのフラスコにトルエン15gを仕込み、次いで窒素ガスを30分間バブリングして溶存酸素を取り除いた。これに、アクリル酸n-ブチル7.0g★50

*たところ、原料であるアクリル酸n-ブチル、ケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンおよびビニル重合性シリコンのピークがほぼ消失していることが確認された。このため、得られた反応溶液から低沸点物を加熱減圧することにより除去して、半固体状のポリマー9.8gを得た。このようにして得られたポリマーをNMR分析したところ、下記平均分子式で表されるビニルポリマーであることが判明した。このビニルポリマーの数平均分子量は16,522であり、ケイ素原子結合水素原子の含有率は0.189重量%(計算値:0.159重量%)であった。

【化15】

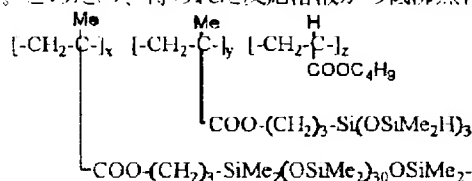
※0℃で6時間加熱攪拌して、得られた反応溶液をGPCにより分析したところ、原料であるアクリル酸n-ブチル、ケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンおよびビニル重合性シリコンのピークがほぼ消失していることが確認された。このため、得られた反応溶液から低沸点物を加熱減圧することにより除去して、半固体状のポリマー9.8gを得た。このようにして得られたポリマーをNMR分析したところ、下記平均分子式で表されるビニルポリマーであることが判明した。このビニルポリマーの数平均分子量は8,437であり、ケイ素原子結合水素原子の含有率は0.195重量%(計算値:0.159重量%)であった。

【化16】

★(54.6mmol)、参考例1で得られたケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサン2g(5.3mmol)、参考例3で得られたビニル重合性シリコン1.0g(0.383mmol)、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0.1gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.1gを投入して、窒素ガスを30分間バブリングした。この混合物を窒素雰囲気下、90℃で6時間加熱攪拌して、得られた反応溶液をGPCにより分析したところ、原料であるアクリル酸n-ブチル、ケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンおよびビニル重合性シリコンのピークがほぼ消失していることが確認された。このため、得られた反応溶液から低沸点物を加熱減圧することにより除去して、半固体状のポリマー9.8gを得た。このようにして得られたポリマーをNMR分析したところ、下記平均分子式で表されるビニルポリマーであることが判明した。このビニルポリマーの数平均分子量は8,437であり、ケイ素原子結合水素原子の含有率は0.195重量%(計算値:0.159重量%)であった。

15

0℃で3時間加熱撹拌した後、アゾビスイソブチロニトリル0.1gを投入して、さらに窒素雰囲気下90℃で3時間加熱撹拌した。その後、アゾビスイソブチロニトリル0.05gを投入して窒素雰囲気下90℃で3時間加熱撹拌を行った。この反応溶液をGPCにより分析したところ、原料であるアクリル酸n-ブチル、ケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンおよびビニル重合性シリコンのピークがほぼ消失していることが確認された。このため、得られた反応溶液から低沸点物*



〔式中、(x+y):(y+z):(z+z)=0.630:8.803:90.567である。〕

【0020】

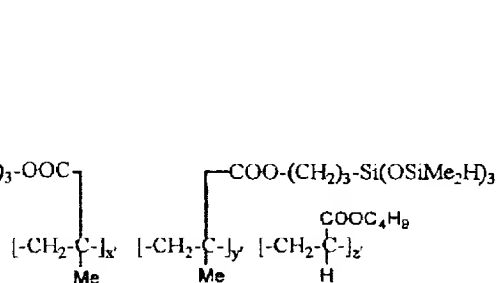
【比較例1】撹拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた100mlのフラスコにトルエン15gを仕込み、次いで窒素ガスを30分間バブリングして溶存酸素を取り除いた。これに、アクリル酸n-ブチル5.18g(10.44mmol)、参考例1で得られたケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサン1.78g(4.71mmol)、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン3g(7.13mmol)およびアゾビスイソブチロニトリル0.2gを投入して、窒素ガスを30分間バブリングした。この混合物を窒素雰囲気下、60℃で24時間加熱撹拌した。この反応溶液をGPCにより分析したところ、原料であるアクリル酸n-ブチル、ケイ素原子結合水素原子含有ビニル重合性シロキサンおよび3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランのピークがほぼ消失していることが確認された。このため、反応溶液から低沸点物を加熱減圧することにより除去して、半固体状のポリマー9.9gを得た。得られたポリマーをNMR分析したところ、下記式で示されるビニルポリマーであることが判明した。このビニルポリマーの数平均分子量は48,500であり、ケイ素原子結合水素原子の含有率は0.138重量%(計算値:0.143重量%)であった。

【化18】

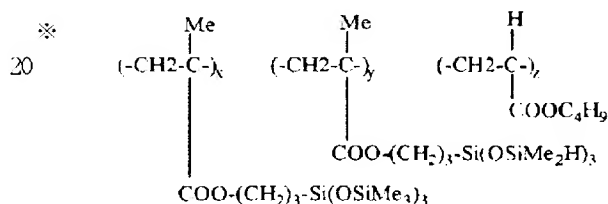
16

*を加熱減圧することにより除去して、半固体状のポリマー10gを得た。得られたポリマーをNMR分析したところ、下記平均分子式で表されるビニルポリマーであることが判明した。このビニルポリマーの数平均分子量は21,924であり、ケイ素原子結合水素原子の含有率は0.187重量%(計算値:0.159重量%)であった。

【化17】



20



〔式中、x:y:z=13.6:9.0:77.4である。〕

【0021】

【応用例1】実施例1で合成したビニルポリマー100重量部に、ビニル官能性ポリエーテル化合物〔ダイセル化学製;商品名HPE-1030〕30.7重量部と塩化白金酸の2重量%イソプロパノール溶液0.65重量部を配合してこれらを均一に混合して、硬化性組成物を調製した(ケイ素原子結合水素原子のモル数は、ビニル官能性ポリエーテル化合物中のビニル基のモル数の1.0倍であった)。得られた組成物を固形分濃度が8重量%になるようにn-ヘキサンに溶解させて、この溶液をバーコーターを用いてポリエチレンラミネート紙のポリエチレン面に固形分の塗工量が0.5g/m²になるように塗工した。塗工後、150℃のオーブンに入れて30秒間放置して硬化皮膜を形成した。このようにして得られた硬化皮膜の剥離抵抗値を下記の方法に従って測定した。その結果を表1に示した。

【0022】○剥離抵抗値

硬化皮膜に、幅38mmの市販粘着テープ〔日東電工(株)製;商品名31B〕を重さ2Kgのテープローラーを往復させて圧着し、次いでその粘着テープの上に20g/cm²の荷重をかけた状態で70℃で20時間放置した。放置後、荷重を解いて室温下で2時間冷却し、次いでテンシロンにより粘着テープを速度300mm/分、角度180度で引き剥がして剥離に要した力(g/

50

38mm)を測定した。

【0023】

【応用例2】実施例2で合成したビニルポリマー100重量部に、ビニル官能性ポリエーテル化合物〔ダイセル化学製；商品名HPE-1030〕31.8重量部と塩化白金酸の2重量%イソプロパノール溶液0.66重量部を配合してこれらを均一に混合して、硬化性組成物を調製した。得られた組成物を用いて応用例1と同様にして硬化皮膜を形成し、その剥離抵抗値を測定した。その結果を表1に示した。

【0024】

【応用例3】実施例3で合成したビニルポリマー100重量部に、ビニル官能性ポリエーテル化合物〔ダイセル化学製；商品名HPE-1030〕30.4重量部と塩化白金酸の2重量%イソプロパノール溶液0.65重量部を配合してこれらを均一に混合して、硬化性組成物を調製した。得られた組成物を用いて応用例1と同様にして硬化皮膜を形成し、その剥離抵抗値を測定した。その結果を表1に示した。

【0025】

【応用比較例1】比較例1で合成したビニルポリマー100重量部に、ビニル官能性ポリエーテル化合物〔ダイセル化学製；商品名HPE-1030〕22.5重量部と塩化白金酸の2重量%イソプロパノール溶液0.61重量部を配合してこれらを均一に混合して、硬化性組成物を調製した。得られた組成物を用いて応用例1と同様にして硬化皮膜を形成し、その剥離抵抗値を測定した。その結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

	剥離抵抗値 (g/38mm)
応用例1	33
応用例2	66
応用例3	47
応用比較例1	750

10 【0027】

【発明の効果】本発明のビニルポリマーは、上記一般式(A)で示されるケイ素原子結合水素原子を有するシロキサン単位含有基と、一般式(B)で示される両末端が別々のビニルポリマーに結合しているシロキサン単位含有基とを含有する新規な化合物である。このビニルポリマーは、ヒドロシリル化架橋により硬化して、剥離性、離型性、低摩擦性に優れた硬化物を形成するが、その際、ケイ素原子結合水素原子の含有率とポリシロキサン鎖長を独立に制御できるため、ヒドロシリル化反応による硬化性と、硬化物に付与されるポリシロキサン鎖由来の剥離性、離型性、低摩擦性等の諸特性を独立して制御することが可能であるという特徴を有する。また、本発明の製造方法は、このビニルポリマーを生産性良く製造できるという特徴を有する。

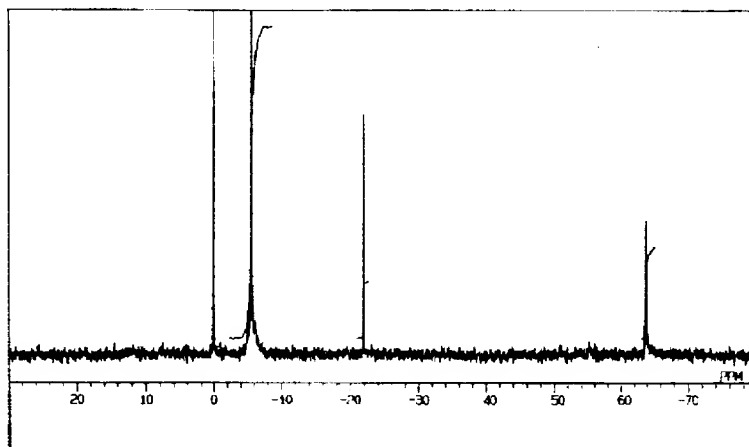
20

【図面の簡単な説明】

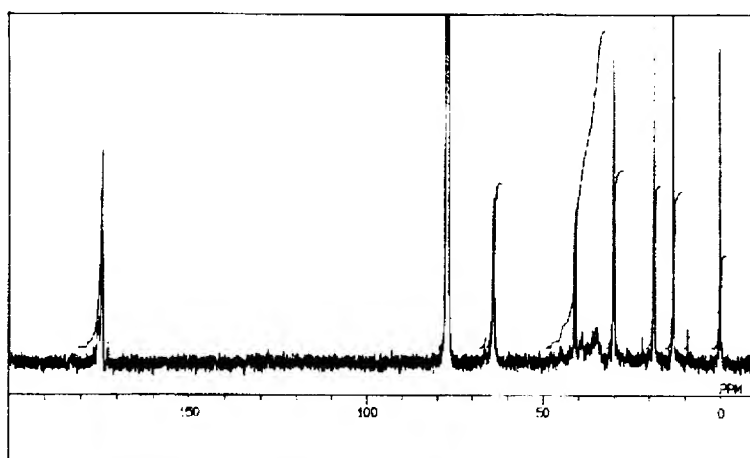
【図1】 実施例1で合成されたビニルポリマーの²⁹Si-NMRチャートである。

【図2】 実施例1で合成されたビニルポリマーの¹³C-NMRチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AC02 AC06 AF05 AF06 AJ08
BA04 BA06 BA07 BA08 BA13
BA14 CB03 CB09 CC02 CD08
4J100 AA02R AP07Q AB15P AC03R
AC04R AF06R AG04R AG08R
AJ02R AL02R AL08Q AL08R
AL06P AM15R AM19R BA03R
BA08R BA31R BA71Q BA75Q
BA80Q BA81P BC43R CA04
CA05 CA23 FA04